
4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und 4,8-Dimethylnonan-2-on als Riechstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on, 4,8-Dimethylnonan-2-on oder einer Mischung dieser Verbindungen als Riechstoffe.

In der Parfümindustrie besteht generell ein Bedarf an Rosenriechstoffen, da den Konsumenten laufend neue und moderne Parfüme mit Rosenduft zur Verfügung gestellt werden sollen. Riechstoffe mit Rosengeruch werden in großer Menge und ungezählten Variationen in Parfüms, Riechstoffmischungen (Parfümkompositionen) und Parfümierungen für die verschiedensten Anwendungsbereiche eingesetzt.

5

10 Zu den bekannten Rosenriechstoffen zählen die Verbindungen Geraniol (3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol) und Citronellol (3,7-Dimethyl-2-octen-1-ol); es hat

- 2 -

sich jedoch inzwischen herausgestellt, dass viele Menschen auf diese Verbindungen mit Unverträglichkeiten, wie z. B. allergischen Reaktionen, reagieren.

Es besteht daher in der Parfümindustrie nicht nur ein genereller Bedarf an weiteren Rosenriechstoffen, sondern auch ein spezieller Bedarf an Rosenriechstoffen, die keine derartigen negativen toxikologischen Eigenschaften besitzen und vorteilhafterweise dazu in der Lage sind, die bislang häufig eingesetzten Rosenriechstoffe Geraniol und Citronellol in Parfümkompositionen zu ersetzen.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Rosenriechstoffe anzugeben, welche dem genannten Anforderungsprofil entsprechen.

Die Suche nach geeigneten Rosenriechstoffen, die zur vorliegenden Erfindung führte, wurde durch folgende Sachverhalte erschwert:

- Die Mechanismen der Geruchswahrnehmung sind nicht ausreichend bekannt.
- 15 - Die Zusammenhänge zwischen der speziellen Geruchswahrnehmung einerseits und der chemischen Struktur des zugehörigen Riechstoffs andererseits sind nicht hinreichend erforscht.
- Häufig bewirken bereits geringfügige Änderungen am strukturellen Aufbau eines bekannten Riechstoffs starke Änderungen der sensorischen Eigenschaften und beeinträchtigen die Verträglichkeit für den menschlichen Organismus.

Der Erfolg der Suche nach geeigneten Rosenriechstoffen hängt deshalb stark von der Intuition des Suchenden ab.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass die Verbindungen 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und 4,8-Dimethylnonan-2-on geeignet sind, die gestellte Aufgabe zu lösen.

Die beiden genannten Verbindungen besitzen jeweils einen rosenartigen Geruch sowie anwendungstechnische Eigenschaften, die es ermöglichen, sie in Parfümkompositionen anstelle der üblichen (aber allergenen) Rosenriechstoffe Geraniol und Citronellol einzusetzen. Die Übereinstimmung der geruchlichen Profile von Geraniol und Citronellol einerseits und 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und 4,8-Dimethylnonan-2-on andererseits ist überraschend, da es sich bei den letzt genannten Verbindungen nicht um primäre Alkohole handelt, sondern um Ketone, also um Stoffe mit einer Funktionalität, die sich von der primärer Alkohole stark unterscheidet. Üblicherweise führen derartig starke Unterschiede in den funktionellen Gruppen von Verbindungen auch bei ansonsten vorhandener struktureller Ähnlichkeit zu sehr unterschiedlichen sensorischen Eigenschaften.

Zur Verbindung 4,8-Dimethylnonan-2-on gab es bislang keine sensorische Beschreibung. Hinsichtlich der Verbindung 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on ist zwar im Indian Perfumer 22 (4), Seite 225 – 228 (1978) eine Geruchsbeschreibung offenbart, doch diese lautet: „Kokosnuss, rosig“, so dass davon ausgegangen werden musste, dass das 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on nicht als Ersatzstoff für Geraniol und Citronellol geeignet ist. Denn zwar wird gemäß der Offenbarung im Indian Perfumer auch ein rosiger Geruchscharakter attestiert, doch wurde diese Feststellung mit der weiteren Feststellung verknüpft, dass ein primärer kokosnussartiger Geruch vorhanden sein soll. Eigene Untersuchungen haben nun überraschenderweise gezeigt, dass die im Indian Perfumer angegebene Geruchsbeschreibung nicht korrekt ist. Ein kokosnussartiger Geruch ist nämlich bei der sensorischen Untersuchung des 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on nicht zu beobachten; die Verbindung besitzt vielmehr einen strahlend rosigen, fruchtigen, natürlichen und an Teerosen erinnernden Geruch und ist gerade deshalb als Ersatzstoff für Geraniol und Citronellol hervorragend geeignet.

Gleiches gilt für die Verbindung 4,8-Dimethylnonan-2-on, die einen frisch citronelloligen, rosigen, an Citronellolöl erinnernden Geruch besitzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung von 4,8-Dimethyl-7-nonan-2-on, 4,8-Dimethylnonan-2-on oder einer Mischung dieser

5 Verbindungen zum Vermitteln eines Rosengeruchs, der nicht von einer Kokosnuss-Geruchsnote begleitet ist. Insbesondere können die besagten Verbindungen oder deren Mischungen zur Herstellung einer Parfümkomposition mit einem Rosengeruch eingesetzt werden, der nicht von einer Kokosnuss-Geruchsnote begleitet ist.

10 Die Erfindung betrifft aber hinsichtlich des 4,8-Dimethylnonan-2-on auch ganz allgemein dessen Verwendung als Riechstoff.

15 Interessanterweise besitzt im Gegensatz zu den Verbindungen 4,8-Dimethyl-7-nonan-2-on und 4,8-Dimethylnonan-2-on das entsprechende α , β -ungesättigte Keton 4,8-Dimethyl-3,7-nonandien-2-on einen eher citrusartigen Geruch, der es nicht als Ersatzprodukt für Geraniol und Citronellol qualifiziert.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Parfümkompositionen mit einem Rosengeruch, umfassend

- eine organoleptisch wirksame Menge an 4,8-Dimethyl-7-nonan-2-on, 4,8-Dimethylnonan-2-on oder einer Mischung dieser Verbindungen

20 sowie

- zumindest einen weiteren Riechstoff.

Der oder die weiteren Riechstoffe können dabei insbesondere aus den folgenden Gruppen I und II ausgewählt sein, von denen die Gruppe I

Rosenriechstoffe im engeren Sinne umfasst, während die Gruppe II Stoffe umfasst, die selbst keine Rosennote haben, aber gute Effekte in Rosenkombinationen ergeben, z.B. Vanillin u. ä. sowie Moschus-Riechstoffe. In den Gruppen I und II unterstrichen sind Verbindungen, die sensibilisierende/allergeniserende Wirkung haben sowie Naturprodukte, die solche Verbindungen enthalten. Der Einsatz dieser Verbindungen ist weniger bevorzugt.

Gruppe I:

Geranylformiat; Geranylacetat; Geranylpropionat; Geranylisobutyrat; Geranylbutyrat; Geranylisovalerianat; Geranyltinglinat; Geranylbenzoat; Citronellylformiat; Citronellylacetat; Citronellylpropionat; Citronellylisobutyrat; Citronellylbutyrat; Citronellylisovalerianat; Citronellyltinglinat; Citronellylbenzoat; Phenylethylalkohol; Phenylacetaldehyd; Phenylacetaldehyddimethylacetal; Phenylethylformiat; Phenylethylacetat; Phenylethylpropionat; Phenylethylisobutyrat; Phenylethylbutyrat; Phenylethylpivalat; Phenylethylisovalerianat; Phenylethyl-2-ethylbutyrat; Phenylethyltinglinat; Phenylethylbenzoat; Phenylethylphenylacetat; 2-Phenoxyethylisobutyrat; Geranylmethylether; Rosenoxid; Phenylethylmethylether; Phenylethylethylether; Phenylethylisoamylether; 2-Methoxybenzylethylether; α -Trichlormethylbenzylacetat; $\alpha,3,3$ -Trimethylcyclohexanmethylacetat; 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenmethanol; N,N-Diethyl-2-ethylhexansäureamid; 3,7-Dimethyloctanol; Geranylacetone; Linalool; 3,7-Dimethyl-1,6-nonadien-3-ol; Nerolidol; Farnesol; 9-Decenol; 9-Decenylacetat; Decanal; 10-Undecenal; 10-Undecenol; Citronellyloxyacetaldehyd; 3,7-Dimethyloctanylacetaledehyd; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 2-Methyl-5-phenylpentanal; 3-Methyl-5-phenylpentanol; Benzophenon; Diphenyloxid; Diphenylmethan; α -Damascon; β -Damascon; δ -Damascon; γ -Damascon; β -Damascenon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexenyl)-2-buten-1-on; Rosenöl; Rosenabsolute; Geraniumöl.

Gruppe II:

Palmarosaöl; Citronenöl; Patchoulyöl; Nelkenöl; Ylang-Ylang-Öl; Jasminabsolue; Kohlensäureethyl-2,3,6-trimethylcyclohexylester; Hexanal; Heptanal; Octanal; Nonanal; Hexanol; Heptanol; Octanol; Nonanol; Decanol; Undecanol; Dodecanol; Hexylacetat; Heptylacetat; Octylacetat; Nonylacetat; Decylacetat; Undecylacetat; Dodecylacetat; Benzylacetat; Benzylbutyrat; Benzylbenzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; alpha-Terpineol; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-m-dioxin; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethylsafranat; Methyl-6,6-dimethyl-2-methylencyclohexancarboxylat; Eugenol; Isoeugenol; Lavendelöl; Guajakholzöl; alpha-Ionon; beta-Ionon; Cinnamylalkohol; 3-Phenylpropanol; Cinnamylacetat; 3-Phenylpropylacetat; alpha-Iron; cis-3-Hexenol; cis-3-Hexenylacetat; cis-3-Hexenylisobutyrat; Vanillin; Ethylvanillin; Heliotropin; Cumarin; Ambrinol; Indol; 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 5-Cyclohexadecen-1-on; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon; 8-Cyclohexadecen-1-on; 9-Cycloheptadecen-1-on; Cyclopentadecanon; Cyclohexadecanon;

Üblicherweise wird nicht nur ein weiterer Riechstoff vorhanden sein, sondern zwei, drei oder noch mehr weitere Riechstoffe.

Wie bereits erwähnt, sind die Verbindungen 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und 4,8-Dimethylnonan-2-on sowie deren Mischungen besonders zur Kreation von Parfümkompositionen geeignet, deren Rosengeruch im Vordergrund stehen soll. Dementsprechend wird der zumindest eine weitere Riechstoff auch bevorzugt aus der Gruppe von Riechstoffen mit Rosengeruch ausgewählt. Beispiele für derartige Riechstoffe mit Rosengeruch sind die der obigen Gruppe I.

Auch insoweit gilt natürlich, dass üblicherweise nicht nur ein weiterer Rosenriechstoff eingesetzt wird, sondern zwei, drei oder mehr.

Die Verbindungen 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und 4,8-Dimethylnonan-2-on besitzen kein nennenswertes allergenes Potential. Dementsprechend ist es in der Regel vorteilhaft, sie in Parfümkompositionen auch nicht mit Riechstoffen zu kombinieren, die allergene Eigenschaften besitzen. Üblicherweise wird eine 5 erfindungsgemäße Parfümkomposition daher keine Riechstoffe aus der folgenden Gruppe von Verbindungen umfassen, deren allergenes Potential bekannt ist. Eine gewisse Ausnahme stellen insoweit allerdings die unterstrichenen Verbindungen dar, bei denen es sich um Rosenriechstoffe handelt und deren Einsatz insbesondere in geringen Mengen in manchen Fällen wegen 10 ihrer besonderen geruchlichen Eigenschaften tolerabel erscheint (siehe auch oben):

Amylzimtaldehyd, Amylzimtalkohol, Anisalkohol, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Benzylcinnamat, Benzylsalicylat, Citral, Citronellol, Cumarin, 15 Eugenol, Farnesol, Geraniol, Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, Isoeugenol, Lilial, Limonen, Linalool, Lyral, Methylheptincarbonat, Methylionon, Methyloctincarbonat, Zimtaldehyd, Zimtalkohol, sowie Naturprodukte wie Etherische Öle oder andere Extrakte, welche diese Verbindungen in einer wirksamen 20 Menge enthalten.

Überraschenderweise sind die Verbindungen 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und 25 4,8-Dimethylnonan-2-on sowie Mischungen dieser Verbindungen in der Lage, die geruchlichen Eigenschaften einer Mischung der sonstigen Bestandteile der Parfümkomposition dahingehend zu modifizieren, dass die Komposition vor allem im Angeruch mehr Fülle erhält, wobei die rosenartige Natürlichkeit und die frisch-blumige Note deutlich verstärkt werden. Durch ihren weichen rosigeraniumartigen Charakter werden die Mischungen deutlich harmonisiert, wobei vor allem frisch-grüne Kopfnoten ästhetisch in die Komposition eingebunden werden. Die zwar nicht im Vordergrund stehenden aber dennoch wichtigen leicht citrusartigen etwas an Citrone erinnernden Duftaspekte von 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und 4,8-Dimethylnonan-2-on führen überdies dazu, 30 dass der Duftcharakter vieler Kompositionen aufgehellt wird und dadurch spritziger und lebendiger wirkt.

Der Anteil an 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on, 4,8-Dimethylnonan-2-on oder deren Mischungen in einer Parfümkomposition kann in weiten Bereichen variiert werden. Üblicherweise liegt der Anteil im Bereich von 0,1 – 90 Gew.-%, vor teilhafterweise jedoch im Bereich von 0,5 – 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf 5 die Gesamtmasse der Parfümkomposition.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein parfümiertes Produkt, welches eine erfindungsgemäße Parfümkomposition umfasst.

Schließlich betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zum Erzeugen eines oder Verstärken des Rosengeruchs einer Parfümkomposition oder eines parfümierten Produkts, wobei der Rosengeruch nicht durch eine Kokosnuss- 10 Geruchsnote begleitet ist. In dem Verfahren wird eine sensorisch wirksame Menge von 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on, 4,8-Dimethylnonan-2-on oder einer Mischung dieser Verbindungen mit den sonstigen Bestandteilen der Parfümkomposition vermischt bzw. zu dem Produkt hinzugegeben.

15 Bevorzugte Ausführungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Verwendungen, Parfümkompositionen, parfümierten Produkte und Verfahren ergeben sich aus den nachfolgenden Ausführungen, den Beispielen sowie den beigefügten Patentansprüchen. Es versteht sich, dass bevorzugte Ausgestaltungen, welche 20 für die erfindungsgemäße Parfümkomposition genannt wurden, entsprechend auch für erfindungsgemäße parfümierte Produkte sowie erfindungsgemäße Verwendungen und Verfahren zutreffen.

Die Herstellung der Verbindungen 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und 4,8-Dimethylnonan-2-on kann über eine selektive Hydrierung von 4,8-Dimethyl- 25 3,7-nonandien-2-on erreicht werden. Durch geeignete Wahl der Hydrierbedingungen gelingt es dabei, selektiv zunächst das 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und dann durch weitere Hydrierung das 4,8-Dimethylnonan-2-on herzustellen. Das als Ausgangsmaterial eingesetzte 4,8-Dimethyl-3,7-nonandien-2-on ist nach den Vorschriften herstellbar, die beispielsweise in der DE 2256347 C3 und der DE 19961030 A1 angegeben sind.

Geeignete Hydrierkatalysatoren für die selektive Hydrierung sind z. B. Raney-Nickel und Palladium auf Kohle. Das Verhältnis von Katalysator zu Substrat wird hierbei vorteilhafterweise zwischen 0,005:1 und 0,1:1 liegen, bevorzugt ist ein Verhältnis im Bereich von 0,01:1 und 0,0: 1. Die Temperatur bei der

6 Hydrierung liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 0 und 50 °C, bevorzugt ist ein Bereich von 20 – 40 °C. Der Wasserstoffdruck bei der selektiven Hydrierung liegt vorteilhafterweise zwischen 1 und 150 bar; bevorzugt ist ein Bereich zwischen 1 und 40 bar. Die Hydrierung kann in Substanz oder in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels durchgeführt werden.

10 Die Ketone 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on, 4,8-Dimethylnonan-2-on eignen sich wegen ihrer genannten sensorischen Eigenschaften vorzüglich für den Einsatz in Parfümkompositionen. Wie erwähnt können sie dabei als Einzelstoffe oder miteinander kombiniert in einer Vielzahl von Produkten verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist es, sie mit anderen Riechstoffen in verschiedenen,

15 unterschiedlichen Mengenverhältnissen zu neuartigen Parfümkompositionen zu kombinieren.

Bereits in geringen Dosierungen lassen sich mit den Verbindungen 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und 4,8-Dimethylnonan-2-on Effekte einer deutlichen Natürlichkeit erzielen, wobei der geruchliche Gesamteindruck insgesamt verstärkt und harmonisiert und die Ausstrahlung und Diffusivität wahrnehmbar erhöht werden. Insbesondere überraschend ist hierbei, dass die Verbindungen einerseits verstärkend in Richtung frisch/strahlender wirken, andererseits aber auch harmonisierend wirken.

20 Weiter oben wurden bereits Beispiele für bevorzugte Riechstoffe genannt, mit denen die Verbindungen 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und 4,8-Dimethylnonan-2-on kombiniert werden können. Weitere Riechstoffe, die zur Kombination ganz generell geeignet sind, finden sich z. B. in S. Arctander, Perfume and Flavor Materials, Vol. I und II, Montclair, N.J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 4th

25 Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001. Im Einzelnen seien genannt:

30

Extrakte aus natürlichen Rohstoffen wie Etherische Öle, Concretes, Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen wie z. B.

Ambratinktur; Amyrisöl; Angelicasamenöl; Angelicawurzelöl; Anisöl; Baldrian-öl; Basilikumöl; Baummoos -Absolue; Bayöl; Beifußöl; Benzoeresin;
5 Bergamotteöl; Bienenwachs-Absolue; Birkenteeröl; Bittermandelöl; Bohnenkrautöl; Buccoblätteröl; Cabreuvaöl; Cadeöl; Calmusöl; Campheröl; Canangaöl; Cardamomenöl; Cascarillaöl; Cassiaöl; Cassie-Absolue; Castoreum-absolue; Cedernblätteröl; Cedernholzöl; Cistusöl; Citronellöl; Citronenöl; Copaivabalsam; Copaivabalsamöl; Corianderöl; Costuswurzelöl;
10 Cuminöl; Cypressenöl; Davanaöl; Dillkrautöl; Dillsamenöl; Eau de brouts-Absolue; Eichenmoos-Absolue; Elemiöl; Estragonöl; Eucalyptus-citriodora-Öl; Eucalyptusöl; Fenchelöl ; Fichtennadelöl; Galbanumöl; Galbanumresin; Geraniumöl; Grapefruitöl; Guajakholzöl; Gurjunbalsam; Gurjunbalsamöl; Helichrysum-Absolue; Helichrysumöl; Ingweröl; Iriswurzel-Absolue;
15 Iriswurzelöl; Jasmin-Absolue; Kalmusöl; Kamillenöl blau; Kamillenöl römisch; Karottensamenöl; Kaskarillaöl; Kiefernadelöl; Krauseminzöl; Kümmelöl; Labdanumöl; Labdanum-Absolue; Labdanumresin; Lavandin-Absolue; Lavandinöl ; Lavendel-Absolue; Lavendelöl; Lemongrasöl; Liebstocköl; Limetteöl destilliert; Limetteöl gepreßt; Linaloeöl; Litsea-cubeba-Öl;
20 Lorbeerblätteröl; Macisöl; Majoranöl; Mandarinenöl; Massoirindenöl; Mimosa-Absolue; Moschuskörneröl; Moschustinktur; Muskateller-Salbei-Öl; Muskatnußöl; Myrrhen-Absolue; Myrrhenöl; Myrtenöl; Nelkenblätteröl; Nelkenblütenöl; Neroliöl; Olibanum-Absolue; Olibanumöl; Opopanaxöl; Orangenblüten-Absolue; Orangenöl; Origanumöl; Palmarosaöl; Patchouliöl; Perillaöl; Pe-
25 rubalsamöl; Petersilienblätteröl; Petersiliensamenöl; Petitgrainöl; Pfefferminz-öl; Pfefferöl; Pimentöl; Pineöl; Poleyöl; Rosen-Absolue; Rosenholzöl; Rosenöl; Rosmarinöl; Salbeiöl dalmatinisch; Salbeiöl spanisch; Sandelholzöl; Selleriesamenöl; Spiklavendelöl; Sternanisöl; Styraxöl; Tagetesöl; Tannennadelöl; Tea-tree-Öl; Terpentinöl; Thymianöl; Tolubalsam; Tonka-Absolue; Tuberosen-
30 Absolue; Vanilleextrakt; Veilchenblätter-Absolue; Verbenaöl; Vetiveröl; Wacholderbeeröl; Weinhefenöl; Wermutöl; Wintergrünöl; Ylangöl; Ysopöl; Zibet-Absolue; Zimtblätteröl; Zimtrindenöl sowie Fraktionen davon, bzw. daraus isolierten Inhaltsstoffen;

Soweit die genannten Substanzen Verbindungen mit sensibilisierenden/allergeniserenden Eigenschaften umfassen, gelten die obigen Anmerkungen entsprechend.

Einzel-Riechstoffe aus den Gruppen der Kohlenwasserstoffe, wie z. B. 3-

5 Caren; α -Pinen; β -Pinen; α -Terpinen; γ -Terpinen; p-Cymol; Bisabolen; Camphen; Caryophyllen; Cedren; Farnesen; Limonen; Longifolen; Myrcen; Ocimen; Valencen; (E,Z)-1,3,5-Undecatrien; Styrol; Diphenylmethan;

der aliphatischen Alkohole wie z. B. Hexanol; Octanol; 3-Octanol; 2,6-Dimethylheptanol; 2-Methyl-2-heptanol; 2-Methyl-2-octanol; (E)-2-Hexenol; 10 (E)- und (Z)-3-Hexenol; 1-Octen-3-ol; Gemisch von 3,4,5,6,6-Pentamethyl-3/4-hepten-2-ol und 3,5,6,6-Tetramethyl-4-methyleneheptan-2-ol; (E,Z)-2,6-Nonadienol; 3,7-Dimethyl-7-methoxyoctan-2-ol; 9-Decenol; 10-Undecenol; 4-Methyl-3-decen-5-ol;

der aliphatischen Aldehyde und deren Acetale wie z. B. Hexanal; Heptanal; 15 Octanal; Nonanal; Decanal; Undecanal; Dodecanal; Tridecanal; 2-Methyloctanal; 2-Methylnonanal; (E)-2-Hexenal; (Z)-4-Heptenal; 2,6-Dimethyl-5-heptenal; 10-Undecenal; (E)-4-Decenal; 2-Dodecenal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal; Heptanaldieethylacetal; 1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen; Citronellyloxyacetaldehyd; 1-(1-20 Methoxypropoxy)-(E/Z)-3-hexen;

der aliphatischen Ketone und deren Oxime wie z. B. 2-Heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 2-Nonanon; 5-Methyl-3-heptanon; 5-Methyl-3-heptanonoxim; 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on; 6-Methyl-5-hepten-2-on;

der aliphatischen schwefelhaltigen Verbindungen wie z. B. 3- 25 Methylthiohexanol; 3-Methylthiohexylacetat; 3-Mercaptohexanol; 3-Mercaptohexylacetat; 3-Mercaptohexylbutyrat; 3-Acetylthiohexylacetat; 1-Menthen-8-thiol;

der aliphatischen Nitrile wie z.B. 2-Nonensäurenitril; 2-Undecensäurenitril; 2-Tridecensäurenitril; 3,12-Tridecadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-2,6-octadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-6-octensäurenitril;

der Ester von aliphatischen Carbonsäuren wie z.B. (E)- und (Z)-3-Hexenylformiat; Ethylacetacetat; Isoamylacetat; Hexylacetat; 3,5,5-Trimethylhexylacetat; 3-Methyl-2-butenylacetat; (E)-2-Hexenylacetat; (E)- und (Z)-3-Hexenylacetat; Octylacetat; 3-Octylacetat; 1-Octen-3-ylacetat; Ethylbutyrate; Butylbutyrate; Isoamylbutyrate; Hexylbutyrate; (E)- und (Z)-3-Hexenylisobutyrate; Hexylcrotonat; Ethylisovalerianat; Ethyl-2-methylpentanoat; Ethylhexanoat; Allylhexanoat; Ethylheptanoat; Allylheptanoat; Ethyloctanoat; Ethyl-(E,Z)-2,4-decadienoat; Methyl-2-octinat; Methyl-2-noninat; Allyl-2-isoamyoxyacetat; Methyl-3,7-dimethyl-2,6-octadienoat; 4-Methyl-2-pentylcrotonat;

der acyclischen Terpenalkohole wie z. B. Citronellol; Geraniol; Nerol; Linalool; Lavadulol; Nerolidol; Farnesol; Tetrahydrolinalool; Tetrahydrogeraniol; 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyloctan-2-ol; 2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-5,7-octadien-2-ol; 2,6-Dimethyl-3,5-octadien-2-ol; 3,7-Dimethyl-4,6-octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol 2,6-Dimethyl-2,5,7-octatrien-1-ol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate, 3-Methyl-2-butenoate;

der acyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B. Geranial; Neral; Citronellal; 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 7-Methoxy-3,7-dimethyloctanal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; Geranylacetone; sowie die Dimethyl- und Diethylacetale von Geranial, Neral, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal;

der cyclischen Terpenalkohole wie z. B. Menthol; Isopulegol; alpha-Terpineol; Terpinenol-4; Menthan-8-ol; Menthan-1-ol; Menthan-7-ol; Borneol; Isoborneol; Linalooloxid; Nopol; Cedrol; Ambrinol; Vetiverol; Guajol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinate, 3-Methyl-2-butenoate;

der cyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B. Menthon; Isomenthon ; 8-Mercaptomenthan-3-on ; Carvon; Campher; Fenchon; alpha-Ionon; beta-Ionon; alpha-n-Methylionon; beta-n-Methylionon; alpha-Isomethylionon; beta-Isomethylionon; alpha-Iron; alpha-Damascon; beta-Damascon; beta-Damascenon; delta-Damascon; gamma-Damascon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-on ; 1,3,4,6,7,8a-Hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-2H-2,4a-methanonaphthalen-8(5H)-on; 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; Nootkaton ; Dihydroneotkaton ; 4,6,8-Megastigmatrien-3-on; alpha-Sinensal ; beta-Sinensal ; Acetyliertes Cedernholzöl (Methylcedrylketon);

der cyclischen Alkohole wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanol ; 3,3,5-Trimethylcyclohexanol; 3-Isocamphylcyclohexanol; 2,6,9-Trimethyl-Z2,Z5,E9-cyclododecatrien-1-ol; 2-Isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol;

der cycloaliphatischen Alkohole wie z.B. alpha,3,3-Trimethylcyclohexylmethanol; 1-(4-Isopropylcyclohexyl)ethanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)butanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-pentan-2-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 3,3-Dimethyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol;

der cyclischen und cycloaliphatischen Ether wie z.B. Cineol; Cedrylmethether; Cyclododecylmethylether; 1,1-Dimethoxycyclododecan; (Ethoxymethoxy)cyclododecan; alpha-Cedrenepoxid; 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 3a-Ethyl-6,6,9a-trimethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 1,5,9-Trimethyl-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dien; Rosenoxid; 2-(2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-methyl-5-(1-methylpropyl)-1,3-dioxan;

der cyclischen und makrocyclischen Ketone wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanon; 2,2,5-Trimethyl-5-pentylcyclopentanon*; 2-

Heptylcyclopentanon*; 2-Pentylcyclopentanon*; 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-cis-2-penten-1-yl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-4-cyclopentadecenon; 3-Methyl-5-cyclopentadecenon; 3-Methylcyclopentadecanon; 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon; 4-tert.-Pentylcyclohexanon; 5-Cyclohexadecen-1-on; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon; 8-Cyclohexadecen-1-on; 9-Cycloheptadecen-1-on; Cyclopentadecanon; Cyclohexadecanon;

5 der cycloaliphatischen Aldehyde wie z.B. 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 2-Methyl-4-(2,2,6-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbaldehyd; 4-(4-Methyl-3-penten-1-yl)-3-cyclohexencarbaldehyd;

10 der cycloaliphatischen Ketone wie z. B. 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-4-penten-1-on; 2,2-Dimethyl-1-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-1-propanon; 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-4-penten-1-on; 2,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2-naphthalenylmethylketon; Methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrienylketon; tert.-Butyl-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)keton;

15 der Ester cyclischer Alkohole wie z.B. 2-tert-Butylcyclohexylacetat; 4-tert-Butylcyclohexylacetat; 2-tert-Pentylcyclohexylacetat; 4-tert-Pentylcyclohexylacetat; 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetat; Decahydro-2-naphthylacetat; 2-Cyclopentylcyclopentylcrotonat; 3-Pentyltetrahydro-2H-pyran-4-ylacetat; Decahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2-naphthylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylpropionat; 4,7-Methano-25 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylisobutyrat; 4,7-Methanoctahydro-5, bzw. 6-indenylacetat;

der Ester cycloaliphatischer Alkohole wie z.B. 1-Cyclohexylethylcrotonat

20 der Ester cycloaliphatischer Carbonsäuren wie z. B. Allyl-3-cyclohexylpropionat; Allylcyclohexyloxyacetat; cis- und trans-Methyldihydrojasmonat; cis- und trans-Methyljasmonat; Methyl-2-hexyl-3-

oxocyclopentancarboxylat; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetat;

der araliphatischen Alkohole wie z.B. Benzylalkohol; 1-Phenylethylalkohol; 2-

5 Phenylethylalkohol; 3-Phenylpropanol; 2-Phenylpropanol; 2-Phenoxyethanol; 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanol; 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanol; 1,1-Dimethyl-2-phenylethylalkohol; 1,1-Dimethyl-3-phenylpropanol; 1-Ethyl-1-methyl-3-phenylpropanol; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Phenyl-2-propen-1-ol; 4-Methoxybenzylalkohol; 1-(4-Isopropylphenyl)ethanol;

der Ester von araliphatischen Alkoholen und aliphatischen Carbonsäuren wie z.B. Benzylacetat; Benzylpropionat; Benzylisobutyrat; Benzylisovalerianat; 2-Phenylethylacetat; 2-Phenylethylpropionat; 2-Phenylethylisobutyrate; 2-Phenylethylisovalerianat; 1-Phenylethylacetat; alpha-Trichlormethylbenzylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylbutyrate; Cinnamylacetat; 2-Phenoxyethylisobutyrate; 4-Methoxybenzylacetat;

20 der araliphatischen Ether wie z.B. 2-Phenylethylmethylether; 2-Phenylethylisoamylether; 2-Phenylethyl-1-ethoxyethylether; Phenylacetaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehyddiethylacetal; Hydratropaaldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehydglycerinacetal; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-m-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin;

25 der aromatischen und araliphatischen Aldehyde wie z. B. Benzaldehyd; Phenylacetaldehyd; 3-Phenylpropanal; Hydratropaaldehyd; 4-Methylbenzaldehyd; 4-Methylphenylacetaldehyd; 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal; 2-Methyl-3-(4-isopropylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-isobutylphenyl)propanal; 3-(4-tert.-Butylphenyl)propanal; Zimtaldehyd; alpha-Butylzimtaldehyd; alpha-Amylzimtaldehyd; alpha-Hexylzimtaldehyd; 3-Methyl-5-phenylpentanal; 4-Methoxybenzaldehyd; 4-

Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd; 3,4-Methylendioxybenzaldehyd; 3,4-Dimethoxybenzaldehyd; 2-Methyl-3-(4-methoxyphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-methylendioxyphenyl)propanal;

der aromatischen und araliphatischen Ketone wie z.B. Acetophenon; 4-

5 Methylacetophenon; 4-Methoxyacetophenon; 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylacetophenon; 4-Phenyl-2-butanon; 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon; 1-(2-Naphthalenyl)ethanon; 2-Benzofuranylethanon; 3-Methyl-2-benzofuranyl)ethanon; Benzophenon; 1,1,2,3,3,6-Hexamethyl-5-indanylmethyleketon; 6-tert.-Butyl-1,1-dimethyl-4-indanylmethyleketon; 1-[2,3-10 dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methylethyl)-1H-5-indenyl]ethanon; 5',6',7',8'-Tetrahydro-3',5',5',6',8',8'-hexamethyl-2-acetonaphthon;

der aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. Benzoësäure; Phenylsuccinsäure; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Hexylbenzoat; Benzylbenzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; Geranylphenylacetat;

15 Phenylethyl-phenylacetat; Methylcinnamat; Ethylcinnamat; Benzylcinnamat; Phenylethylcinnamat; Cinnamylcinnamat; Allylphenoxyacetat; Methylsalicylat; Isoamylsalicylat; Hexylsalicylat; Cyclohexylsalicylat; cis-3-Hexenylsalicylat; Benzylsalicylat; Phenylethylsalicylat; Methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoat; Ethyl-3-phenylglycidat; Ethyl-3-methyl-3-phenylglycidat;

20 der stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen wie z.B. 2,4,6-Trinitro-1,3-dimethyl-5-tert.-butylbenzol; 3,5-Dinitro-2,6-dimethyl-4-tert.-butylacetophenon; Zimtsäurenitril; 3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäurenitril; 3-Methyl-5-phenylpentansäurenitril; Methylanthranilat; Methyl-N-methylanthranilat; Schiff'sche Basen von Methylanthranilat mit 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 2-

25 Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal oder 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 6-Isopropylchinolin; 6-Isobutylchinolin; 6-sec.-Butylchinolin; 2-(3-Phenylpropyl)pyridin; Indol; Skatol; 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin; 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin;

der Phenole, Phenylether und Phenylester wie z.B. Estragol; Anethol; Eugenol; Eugenylmethylether; Isoeugenol; Isoeugenylmethylether; Thymol; Carvac-

rol; Diphenylether; beta-Naphthylmethylether; beta-Naphthylethylether; beta-Naphthylisobutylether; 1,4-Dimethoxybenzol; Eugenylacetat; 2-Methoxy-4-methylphenol; 2-Ethoxy-5-(1-propenyl)phenol; p-Kresylphenylacetat;

der heterocyclischen Verbindungen wie z.B. 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-5-on; 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-2H-furan-3-on; 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on; 2-Ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-on;

der Lactone wie z.B. 1,4-Octanolid; 3-Methyl-1,4-octanolid; 1,4-Nonanolid; 1,4-Decanolid; 8-Decen-1,4-olid; 1,4-Undecanolid; 1,4-Dodecanolid; 1,5-Decanolid; 1,5-Dodecanolid; 4-Methyl-1,4-decanolid; 1,15-Pentadecanolid; 10-cis- und trans-11-Pentadecen-1,15-olid; 10-cis- und trans-12-Pentadecen-1,15-olid; 1,16-Hexadecanolid; 9-Hexadecen-1,16-olid; 10-Oxa-1,16-hexadecanolid; 11-Oxa-1,16-hexadecanolid; 12-Oxa-1,16-hexadecanolid; Ethylen-1,12-dodecanoat; Ethylen-1,13-tridecanoat; Cumarin; 2,3-Dihydrocumarin*; Octahydrocumarin*.

15 Anmerkung: Die in der vorstehenden Aufzählung durch ein * markierten Substanzen besitzen einen Kokosgeruch und werden daher nur in besonderen Fällen in Kombination mit 4,8-Dimethyl-7-nonan-2-on oder 4,8-Dimethyl-nonan-2-on eingesetzt. Unterstrichen sind wieder Verbindungen, die sensibilisierende/allergenisierende Wirkung haben und deren Verwendung daher nur 20 in besonderen Fällen vorteilhaft ist.

Welche Kombinationen bevorzugt und welche weniger vorteilhaft sind, ergibt sich insbesondere aus den Bemerkungen weiter oben. Die Kombination mit Rosenriechstoffen ist danach besonders bevorzugt, die Kombination mit allergenen Riechstoffen hingegen wenig vorteilhaft (auch wenn diese selbst Rosenriechstoffe sind, wie z. B. Citronellol und Geraniol).

25 In Parfümkompositionen beträgt die eingesetzte Menge der beiden erfundungsgemäßen Ketone 0,01 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 90 % und besonders bevorzugt 0,5 bis 70 %, jeweils bezogen auf die gesamte Parfümöl-Komposition.

Parfümöl, die 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und 4,8-Dimethylnonan-2-on enthalten, können in flüssiger Form, unverdünnt oder mit einem Lösungsmittel verdünnt für Parfümierungen eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind z.B. Ethanol, Isopropanol, Diethylenglycolmonoethylether, Glycerin, Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Dipropylenglycol, Diethylphthalat, Triethylcitrat, Isopropylmyristat usw.

Des weiteren können Parfümöl, die die beiden erfindungsgemäßen Ketone enthalten, an einem Trägerstoff adsorbiert sein, der sowohl für eine feine Verteilung der Riechstoffe im Produkt als auch für eine kontrollierte Freisetzung bei der Anwendung sorgt. Derartige Träger können poröse anorganische Materialien wie Leichtsulfat, Kieselgele, Zeolithe, Gipse, Tone, Tongranulate, Gasbeton usw. oder organische Materialien wie Hölzer, Cellulose-basierende Stoffe, Zucker oder Kunststoffe wie PVC, Polyvinylacetate oder Polyurethane sein.

Parfümöl, die die beiden erfindungsgemäßen Ketone enthalten, können auch mikroverkapselt, sprühgetrocknet, als Einschluß-Komplexe oder als Extrusions-Produkte vorliegen und in dieser Form dem zu parfümierenden Produkt hinzugefügt werden.

Gegebenenfalls können die Eigenschaften der derart modifizierten Parfümöl durch sog „Coaten“ mit geeigneten Materialien im Hinblick auf eine gezieltere Duftfreisetzung weiter optimiert werden, wozu vorzugsweise wachsartige Kunststoffe wie z.B. Polyvinylalkohol verwendet werden.

Die Mikroverkapselung der Parfümöl kann beispielsweise durch das sogenannte Koazervationsverfahren mit Hilfe von Kapselmaterialien z.B. aus polyurethan-artigen Stoffen oder Weichgelatine, erfolgen. Die sprühgetrockneten Parfümöl können beispielsweise durch Sprühtrocknung einer das Parfümöl enthaltenden Emulsion, bzw. Dispersion hergestellt werden, wobei als Trägerstoffe modifizierte Stärken, Proteine, Dextrin und pflanzliche Gummen verwendet werden können. Einschluß-Komplexe können z.B. durch Eintragen von Dispersionen von dem Parfümöl und Cyclodextrinen oder Harnstoffderivaten in ein geeignetes Lösungsmittel, z.B. Wasser, hergestellt werden. Extrusi-

ons-Produkte können durch Verschmelzen der Parfümöle mit einem geeigneten wachsartigen Stoff und durch Extrusion mit nachfolgender Erstarrung, ggf. in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Isopropanol, erhalten werden.

Parfümöle, die die beiden erfindungsgemäßen Ketone enthalten, können in 5 konzentrierter Form, in Lösungen oder in oben beschriebener modifizierter Form verwendet werden für die Herstellung von z.B. Parfüm-Extraits, Eau de Parfums, Eau de Toilettes, Rasierwässer, Eau de Colognes, Pre-shave-Produkte, Splash-Colognes und parfümierten Erfrischungstüchern sowie die 10 Parfümierung von sauren, alkalischen und neutralen Reinigungsmitteln, wie z.B. Fußbodenreinigern, Fensterglasreinigern, Geschirrspülmittel, Bad- und Sanitärreinigern, Scheuermilch, festen und flüssigen WC-Reinigern, pulver- und Schaumförmigen Teppichreinigern, Textilerfrischern, Bügelhilfen, flüssigen Waschmitteln, pulverförmigen Waschmitteln, Wäschevorbehandlungsmitteln wie Bleichmittel, Einweichmittel und Fleckenentfernern, Wäscheweichspülem, 15 Waschseifen, Waschtabletten, Desinfektionsmitteln, Oberflächendesinfektionsmitteln sowie von Luftverbesserer in flüssiger, gelartiger oder auf einem festen Träger aufgebrachter Form, Aerosolsprays, Wachsen und Polituren wie Möbelpolituren, Fußbodenwachsen, Schuhcremes sowie Körperpflegemitteln wie z.B. festen und flüssigen Seifen, Duschgelen, Shampoos, Rasierseifen, 20 Rasierschäumen, Badeölen, kosmetischen Emulsionen vom Öl-in-Wasser-, vom Wasser-in-Öl- und vom Wasser-in-Öl-in-Wasser-Typ wie z.B. Hautcremes- und -lotionen, Gesichtscremes und -lotionen, Sonnenschutzcremes- und -lotionen, After-sun-cremes und -lotionen, Handcremes und -lotionen, Fußcremes und -lotionen, Enthaarungscremes und -lotionen, After-shave-Cremes und -lotionen, Bräunungscremes und -lotionen, Haarpflegeprodukten 25 wie z.B. Haarsprays, Haargelen, festigenden Haarlotionen, Haarspülungen, permanenten und semipermanenten Haarfärbemitteln, Haarverformungsmitteln wie Kaltwellen und Haarglättungsmitteln, Haarwässern, Haarcremes und -lotionen, Deodorantien und Antiperspirantien wie z.B. Achselsprays, Roll-ons, Deosticks, Deocremes, Produkten der dekorativen Kosmetik wie z.B. Lidschatten, Nagellacke, Make-ups, Lippenstifte, Mascara sowie von Kerzen, 30 Lampenölen, Räucherstäbchen, Insektiziden, Repellentien und Treibstoffen.

- 20 -

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1: Herstellung von 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on durch Hydrierung von 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on

116,2 g 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on (vgl. DE 2256347 C3, DE 19961030

5 A1) werden in 150 ml Essigester gelöst und in Gegenwart von 7 g Raney-Nickel in einem 1l-Stahlautoklaven bei einer Temperatur von 30 bis 35°C und einem Wasserstoffdruck von 30 bar hydriert. Nach Aufnahme von ca. 1,2 Moläquivalenten Wasserstoff ist sämtliches 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on umgesetzt. Die Hydrierung wird abgebrochen, der Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und aus dem erhaltenen Rohprodukt das 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on durch Fraktionierung in einer Spaltrohr®-Kolonne (Hersteller: Fischer Labor- und Verfahrenstechnik GmbH) in reiner Form isoliert. Ausbeute 90 g (77% d. Th.), Sdp. 63°C bei 0,2 mbar.

10

Geruch: Strahlend rosig, natürlich, nach Teerosen, citronellolig, geraniumartig

15 **Beispiel 2: Herstellung von 4,8-Dimethylnonan-2-on durch Hydrierung von 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on**

In einem wie unter Beispiel 1 beschriebenen Reaktionsansatz wurde die Hydrierung bei einem Druck von 50 bar solange weitergeführt, bis 2 Moläquivalente Wasserstoff aufgenommen waren. Nach der Aufarbeitung wurde aus dem Rohprodukt reines 4,8-Dimethylnonan-2-on durch Fraktionierung in einer Spaltrohr®-Kolonne in reiner Form erhalten. Ausbeute 107 g (90 % d. Th.), Sdp. 58°C bei 0,4 mbar.

Geruch: frisch, rosig, etwas citrisch-citronig, citronellolig

25 **Beispiel 3: Herstellung eines Parfüms mit einem rosenartigen Duft unter Verwendung von 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on und 4,8-Dimethylnonan-2-on:**

Es werden zunächst vermischt:

- 21 -

	<u>Riechstoff</u>	<u>Gewichtsteile</u>
	10-Undecenal	2
	Datilat H&R (1-Cyclohexylethylcrotonat)	15
5	9-Decenol	1
	Eugenol	5
	Guajakholzöl	7
	Indoflor H&R (2,4-Dimethyl-5,6-indeno-1,3-dioxan)	2
	alpha-Ionon	20
10	beta-Ionon	7
	Cyclohexadecanon	17
	Phenylacetaldehyd 10-proz. in Dipropylenglycol	7
	Pyroprunat H&R (2-Cyclopentylcyclopentylcrotonate)	10
	<u>Rosenoxid 10-proz. in Dipropylenglycol</u>	<u>7</u>
15		100

Durch Hinzufügen von 125 Gewichtsteilen 4,8-Dimethyl-7-non-2-on und 125 Gewichtsteilen 4,8-Dimethylnonan-2-on wird ein Parfümöl mit einer frischen, strahlenden und modernen Rosennote erhalten, das sich hervorragend für die Parfümierung von Reinigern, Wäscheweich-Produkten, Waschpulvern, Raum-20 luftverbesserern, Seifen, Shampoos, Badezusätzen, Hautcremes, Körperlotionen, Deodorantien und sonstigen Kosmetika eignet.

Beispiel 4: Herstellung eines Parfüms mit einem rosenartigen Duft unter Verwendung von 4,8-Dimethyl-7-non-2-on:

25 Es werden vermischt:

- 22 -

<u>Riechstoff</u>	<u>Gewichtsteile</u>
10-Undecenal	2
Datilat H&R (1-Cyclohexylethylcrotonat)	15
9-Decenol	1
5 Eugenol	5
Guajakholzöl	7
Indoflor H&R (2,4-Dimethyl-5,6-indeno-1,3-dioxan)	2
alpha-Ionon	20
beta-Ionon	7
10 Cyclohexadecanon	17
Phenylacetaldehyd 10-proz. in Dipropylenglycol	7
Pyroprunat H&R (2-Cyclopentylcyclopentylcrotonate)	10
<u>Rosenoxid 10-proz. in Dipropylenglycol</u>	<u>7</u>
	<u>100</u>

15

Durch Hinzufügen von 50 Gewichtsteilen 4,8-Dimethyl-7-non-2-on wird ein Parfümöl mit einer ausgesprochen natürlichen Teerosen-artigen Geruchsnote erhalten, das sich ebenfalls hervorragend für die Parfümierung von Reinigern, Wäscheweich-Produkten, Waschpulvern, Raumluftverbesserern, Seifen, 20 Shampoos, Badezusätzen, Hautcremes, Körperlotionen, Deodorantien und sonstigen Kosmetika eignet.

Ansprüche

1. Verwendung von 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on, 4,8-Dimethylnonan-2-on oder einer Mischung dieser Verbindungen zum Vermitteln eines Rosengeruchs, der nicht von einer Kokosnuß-Geruchsnote begleitet ist.
- 5 2. Verwendung von 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on, 4,8-Dimethylnonan-2-on oder einer Mischung dieser Verbindungen zur Herstellung einer Parfümkomposition mit einem Rosengeruch, der nicht von einer Kokosnuß-Geruchsnote begleitet ist.
- 10 3. Verwendung von 4,8-Dimethylnonan-2-on als Riechstoff.
- 10 4. Parfümkomposition mit einem Rosengeruch, umfassend
 - eine organoleptisch wirksame Menge an 4,8-Dimethyl-7-nonen-2-on, 4,8-Dimethylnonan-2-on oder einer Mischung dieser Verbindungen
 - sowie
 - zumindest einen weiteren Riechstoff.
- 15 5. Parfümkomposition nach Anspruch 4, wobei der weitere Riechstoff aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus:

Geranylformiat; Geranylacetat; Geranylpropionat; Geranylisobutyrat; Geranylbutyrat; Geranylisovalerianat; Geranyltinglinat; Geranylbenzoat; Citronellylformiat; Citronellylacetat; Citronellylpropionat; Citronellylisobutyrat; Citronellylbutyrat; Citronellylisovalerianat; Citronellyltinglinat; Citronellylbenzoat; Phenylethylalkohol; Phenylacetalddehyd; Phenylacetaaldehyddimethylacetal; Phenylethylformiat; Phenylethylacetat; Phenylethylpropionat; Phenylethylisobutyrat; Phenylethylbutyrat; Phenylethylpivalat; Phenylethylisovalerianat; Phenylethyl-2-ethylbutyrat; Phenylethyltinglinat; Phenylethylbenzoat; Phenylethylphenylacetat;

2-Phenoxyethylisobutyrat; Geranylmethylether; Rosenoxid; Phenylethylmethylether; Phenylethylethylether; Phenylethylisoamylether; 2-Methoxybenzylethylether; α -Trichlormethylbenzylacetat; $\alpha,3,3$ -Trimethylcyclohexanmethylacetat; 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenmethanol;

5 N,N-Diethyl-2-ethylhexansäureamid; 3,7-Dimethyloctanol; Geranylacetone; Linalool; 3,7-Dimethyl-1,6-nonadien-3-ol; Nerolidol; Farnesol; 9-Decenol; 9-Decenylacetat; Decanal; 10-Undecenal; 10-Undecenol; Citronellyloxyacetalddehyd; 3,7-Dimethyloctanylacetalddehyd; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 2-Methyl-5-phenylpentanal; 3-Methyl-5-phenylpentanol; Benzophenone; Diphenyloxide;

10 Diphenylmethane; α -Damascon; β -Damascon; δ -Damascon; γ -Damascon; β -Damascenone; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexenyl)-2-buten-1-on; Rosenöl; Rosenabsolue; Geraniumöl; Palmarosaöl; Citronenöl; Patchoulyöl; Nelkenöl; Ylang-Ylang-Öl; Jasminabsolue; Kohlensäureethyl-2,3,6-trimethylcyclohexylester; Hexanal; Heptanal; Octanal; Nonanal; Hexanol; Heptanol; Octanol; Nonanol; Decanol; Undecanol; Dodecanol; Hexylacetat; Heptylacetat; Octylacetat; Nonylacetat; Decylacetat; Undecylacetat; Dodecylacetat; Benzylacetat; Benzylbutyrate; Benzylbenzoate; Methylphenylacetate; Ethylphenylacetate; alpha-Terpineol; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-m-dioxin; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-

15 2-cyclohexencarboxylate; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylate; Ethylsafranate; Methyl-6,6-dimethyl-2-methylencyclohexencarboxylate; Eugenol; Isoeugenol; Lavendelöl; Guajakholzöl; alpha-Ionone; beta-Ionone; Cinnamylalkohol; 3-Phenylpropanol; Cinnamylacetate; 3-Phenylpropylacetate; alpha-Iron; cis-3-Hexenol; cis-3-Hexenylacetate; cis-3-Hexenylisobutyrate; Vanillin; Ethylvanillin; Heliotropin; Cumarin; Ambrinol; Indole; 3a,6,6,9a-Tetramethyldecahydronaphtho[2,1-b]furan; 5-Cyclohexadecen-1-one; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanone; 8-Cyclohexadecen-1-one; 9-Cycloheptadecen-1-one; Cyclopentadecanone; Cyclohexadecanone.

20

25

6. Parfümkomposition nach Anspruch 4 oder 5, wobei der weitere Riechstoff aus der Gruppe von Riechstoffen mit Rosengeruch ausgewählt ist, die besteht aus:

Geranylformiat; Geranylacetat; Geranylpropionat; Geranylisobutyrat; Geranylbutyrat; Geranylisovalerianat; Geranyltinglinat; Geranylbenzoat; Citronellylformiat; Citronellylacetat; Citronellylpropionat; Citronellylisobutyrat; Citronellylbutyrat; Citronellylisovalerianat; Citronellyltinglinat; Citronellylbenzoat; Phenylethylalkohol; Phenylacetalddehyd; Phenylacetaaldehyddimethylacetal; Phenylethylformiat; Phenylethylacetat; Phenylethylpropionat; Phenylethylisobutyrat; Phenylethylbutyrat; Phenylethylpivalat; Phenylethylisovalerianat; Phenylethyl-2-ethylbutyrat; Phenylethyltinglinat; Phenylethylbenzoat; Phenylethylphenylacetat; 2-Phenoxyethylisobutyrat; Geranylmethylether; Rosenoxid; Phenylethylmethylether; Phenylethylethylether; Phenylethylisoamylether; 2-Methoxybenzylethylether; α -Trichlormethylbenzylacetat; α ,3,3-Trimethylcyclohexanmethylacetat; 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexenmethanol; N,N-Diethyl-2-ethylhexansäureamid; 3,7-Dimethyloctanol; Geranylaceton; Linalool; 3,7-Dimethyl-1,6-nonadien-3-ol; Nerolidol; Farnesol; 9-Decenol; 9-Decenylacetat; Decanal; 10-Undecenal; 10-Undecenol; Citronellyloxyacetaldehyd; 3,7-Dimethyloctanylacetalddehyd; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 2-Methyl-5-phenylpentanal; 3-Methyl-5-phenylpentanol; Benzophenon; Diphenyloxid; Diphenylmethan; α -Damascon; β -Damascon; δ -Damascon; γ -Damascon; β -Damascenon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexenyl)-2-buten-1-on; Rosenöl; Rosenabsolue; Geraniumöl;

7. Parfümkomposition nach einem der Ansprüche 4 – 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie keine Riechstoffe umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus:

Amylzimtaldehyd, Amylzimtalkohol, Anisalkohol, Benzaldehyd, Benzylalkohol, 25 Benzylbenzoat, Benzylcinnamat, Benzylsalicylat, Citral, Citronellol, Cumarin, Eugenol, Farnesol, Geraniol, Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, Isoeugenol, Lilial, Limonen, Linalool, Lyral, Methylheptincarbonat, Methylionon, Methyloctincarbonat, Zimtaldehyd, Zimtalkohol, sowie Naturprodukte, welche diese Verbindungen in einer wirksamen Menge enthalten.

- 26 -

8. Parfümkomposition nach einem der Ansprüche 4 – 7, enthaltend 4,8-Dimethyl-7-non-en-2-on, 4,8-Dimethylnonan-2-on oder eine Mischung dieser Verbindungen in einer Menge, die die geruchlichen Eigenschaften einer Mischung der sonstigen Bestandteile der Parfümkomposition in Richtung frischer und/oder strahlender modifiziert.
5
9. Parfümkomposition nach einem der Ansprüche 4 – 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an 4,8-Dimethyl-7-non-en-2-on, 4,8-Dimethylnonan-2-on oder einer Mischung dieser Verbindungen im Bereich von 0,1 – 90 Gew.-%, bevorzugt 0,5 – 70 Gewichtsprozent liegt, bezogen auf die Gesamtmasse
10 der Parfümkomposition.
10. Parfümiertes Produkt, umfassend eine Parfümkomposition nach einem der Ansprüche 4 – 8.
11. Verfahren zum Erzeugen eines oder Verstärken des Rosengeruchs einer Parfümkomposition oder eines parfümierten Produkts, wobei der Rosengeruch
15 nicht durch eine Kokosnuß-Geruchsnote begleitet ist, dadurch gekennzeichnet, dass eine sensorisch wirksame Menge von 4,8-Dimethyl-7-non-en-2-on, 4,8-Dimethylnonan-2-on oder einer Mischung dieser Verbindungen mit den sonstigen Bestandteilen der Parfümkomposition vermischt bzw. zu dem Produkt hinzugegeben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/051112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A61K7/32 A61K7/46 A61L9/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	INDIAN PERFUMERS, vol. 22, no. 4, 1978, pages 225-228, XP001182881 cited in the application the whole document	1,2,4-11
X	PERFUMERY AND ESSENTIAL OIL RECORD, vol. 49, 1958, pages 70-72, XP009036119 the whole document	1-11
A	US 2002/005711 A1 (DE LANGEN KLAAS-JAN ET AL) 17 January 2002 (2002-01-17) the whole document	1-11
A	DE 199 61 030 A (HAARMANN & REIMER GMBH) 21 June 2001 (2001-06-21) the whole document	1-11

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

28 September 2004

02/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mitchell, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/051112

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2002005711	A1 17-01-2002	WO	0206915 A2	24-01-2002
		EP	1303799 A2	23-04-2003
		JP	2004504660 T	12-02-2004
		TW	550606 B	01-09-2003
DE 19961030	A 21-06-2001	DE	19961030 A1	21-06-2001
		AU	2839801 A	25-06-2001
		BR	0016332 A	27-08-2002
		CA	2394785 A1	21-06-2001
		CN	1387407 T	25-12-2002
		WO	0143567 A1	21-06-2001
		EP	1248532 A1	16-10-2002
		JP	2003517052 T	20-05-2003
		US	2003096731 A1	22-05-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051112

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/32 A61K7/46 A61L9/01

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	INDIAN PERFUMERS, Bd. 22, Nr. 4, 1978, Seiten 225-228, XP001182881 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1, 2, 4-11
X	PERFUMERY AND ESSENTIAL OIL RECORD, Bd. 49, 1958, Seiten 70-72, XP009036119 das ganze Dokument	1-11
A	US 2002/005711 A1 (DE LANGEN KLAAS-JAN ET AL) 17. Januar 2002 (2002-01-17) das ganze Dokument	1-11
A	DE 199 61 030 A (HAARMANN & REIMER GMBH) 21. Juni 2001 (2001-06-21) das ganze Dokument	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

28. September 2004

02/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mitchell, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051112

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2002005711	A1 17-01-2002	WO	0206915 A2	24-01-2002
		EP	1303799 A2	23-04-2003
		JP	2004504660 T	12-02-2004
		TW	550606 B	01-09-2003
DE 19961030	A 21-06-2001	DE	19961030 A1	21-06-2001
		AU	2839801 A	25-06-2001
		BR	0016332 A	27-08-2002
		CA	2394785 A1	21-06-2001
		CN	1387407 T	25-12-2002
		WO	0143567 A1	21-06-2001
		EP	1248532 A1	16-10-2002
		JP	2003517052 T	20-05-2003
		US	2003096731 A1	22-05-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.